

13.09.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

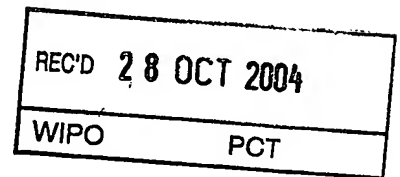
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 2 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 2 9 7 3 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 2 9 7 3 9 ]

出   願   人            松 下 電 器 産 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

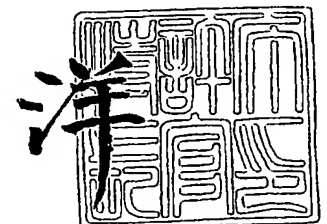


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
R.I.I.F. 17 1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 2 9 2 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050012  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 大島 積  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 鈴木 剛平  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 中島 潤二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 林 徹也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 生田 茂雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072431  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石井 和郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117972  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河崎 真一  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066936  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0114078

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、

前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、

前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー 1 0 0 重量部あたり、1. 5 ～ 8 重量部であり、

前記負極は、負極活物質および結着剤からなり、

前記結着剤は、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子およびメチルセルロース単位を含む水溶性樹脂からなり、

前記負極に含まれる前記ゴム粒子と前記水溶性樹脂との合計量が、前記負極活物質 1 0 0 重量部あたり、1. 5 ～ 3 重量部であり、

前記多孔膜層は、前記負極の表面に接合されているリチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含む請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 3】**

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径 A と前記小粒子群の平均粒径 B とが、式 (1) :

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たす請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

**【請求項 4】**

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含み、前記フィラーは、少なくとも  $Al_2O_3$  を含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなり、負極の表面に接合されている多孔膜層を有するリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型・軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物等からなる正極、炭素材料等からなる負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよび非水電解液を具備する。

【0003】

リチウムイオン二次電池のセパレータには、一般に、延伸加工された樹脂フィルムが用いられている。また、樹脂フィルムの原料には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが用いられている。

しかし、樹脂フィルムは、耐熱性の低いものが多く、高温に曝されると、熱収縮を起こす。特に150℃を超える環境下では、樹脂フィルムの収縮により、電池の安全性が損われる可能性がある。

【0004】

そこで、図4に概念的に示すように、ペースト状電解質40をセパレータとして機能させる検討が行われている。ペースト状電解質40は、増粘剤を含む多量の電解液41および電気絶縁性のフィラー粒子42を含んでおり、フィラー粒子42が、正極43と負極44との間のスペーサとして機能する（特許文献1参照）。

【0005】

ペースト状電解質は、増粘剤で粘度を高めた電解液と、電気絶縁性のフィラーとの複合材料であるため、電解液が十分に含まれており、一定レベルのリチウムイオン伝導性を確保できるという点では優れている。しかし、セパレータとしての強度は不十分であり、実用性に乏しいという欠点がある。

【0006】

また、正極または負極の表面上に、溶剤に溶解させた樹脂材料およびフィラーを含むペーストの薄膜を形成し、これを乾燥させてセパレータとする検討が行われている（特許文献2参照）。このようなペーストには、樹脂材料として、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂などが含まれている。

【0007】

特許文献2のセパレータは、一定レベルの強度を確保できるという点では優れている。しかし、樹脂材料を溶剤に溶解させた後、フィラー粒子の表面に析出させる場合、図5に概念的に示すように、樹脂材料51で覆われるフィラー粒子52の面積が大きくなるため、多量の樹脂材料を用いる必要がある。その結果、強度と引き替えにフィラー粒子間の空隙が減少し、正極53と負極54との間における電解液もしくはリチウムイオンの移動経路が不十分になる傾向がある。

【特許文献1】特開平10-55718号公報

【特許文献2】特開平10-106530号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0008】

安全性とハイレート特性を両立するリチウムイオン二次電池を提供するためには、耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性を確保し得る多孔膜層の開発が望まれる。しかしながら、上記要件を満たす多孔膜層を用いたとしても、負極が多量の結着剤を含み、多孔膜層が負極表面に接合されている場合には、以下のように新たな問題が生じる。

すなわち、負極に多量の結着剤を用いると、多くの負極活物質の表面が結着剤で被覆され、負極によるリチウム受け入れ性が低下する。樹脂フィルムからなるセパレータであれば、負極のリチウム受け入れ性が低下した場合、負極とセパレータとの間隙に金属リチウムが析出し、これに伴う不具合は、不可逆容量の増加という形で長期的に展開される。一方、多孔膜層が負極表面に接合されている場合、負極とセパレータとの間には間隙がないため、多孔膜層内に金属リチウムが析出する。その結果、短絡という形で短期的に不具合が発生する。

本発明は、負極のリチウム受け入れ性と、多孔膜層のリチウムイオン透過性とのバランスを適正化することにより、リチウムイオン二次電池の短絡を防止することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0009】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、前記負極は、負極活物質および結着剤からなり、前記結着剤は、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子およびメチルセルロース単位を含む水溶性樹脂からなり、前記負極に含まれる前記ゴム粒子と前記水溶性樹脂との合計量が、前記負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部であり、前記多孔膜層は、前記負極の表面に接合されているリチウムイオン二次電池に関する。

##### 【0010】

前記多孔膜層において、前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含むことが好ましい。

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとが、式(1)：

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たすことが好ましい。

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含み、前記フィラーは、少なくとも  $Al_2O_3$  を含むことが好ましい。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明によれば、耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性を確保し得る多孔膜層を用い、さらに負極のリチウム受け入れ性と多孔膜層のリチウムイオン透過性とのバランスを適正化したことから、ハイレート特性に優れるとともに短絡発生の可能性が低減されたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0012】

本発明において、正極と負極との間に介在する多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなる。多孔膜層における樹脂材料の含有量は、フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部とする必要がある。樹脂材料の含有量が1.5重量部未満では、十分な強度を有する多孔膜層を得ることができず、8重量部を超えると、多孔膜層内部の空隙が不十分となり、リチウムイオン透過性が小さくなり、レート特性が低下する。

##### 【0013】

多孔膜層において、樹脂材料の全部または一部として、少量でも十分な結着効果を発揮し得る粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を用いることが好ましい。このようなゴム粒子を用いる場合、フィラー粒子間を点接着できるため、多孔膜層の内部に、より多くの空隙を確保することができ、電解液もしくはリチウムイオンの移動経路を十分に確保できるからである。

##### 【0014】

その様子を図1に概念的に示す。フィラー粒子12同士はコアシェル型のゴム粒子11により点接着されているため、正極13と負極14との間には多くの空隙15が確保されている。したがって、電解液もしくはリチウムイオンの移動が大きく妨げられることがないため、リチウムイオン伝導性は十分に確保され、優れたレート特性を維持することが可能となる。また、点接着によれば、少量のゴム粒子の使用であってもセパレータの強度を確保することが可能である。

#### 【0015】

複数種の樹脂材料を組み合わせて多孔膜層に用いる場合、樹脂材料全体に占めるコアシェル型のゴム粒子の割合は20～80重量%であることが好ましい。ゴム粒子の平均粒径は、0.05～0.3  $\mu\text{m}$ であることが、強度および空隙率のバランスのよい多孔膜層を得ることができる点で好ましい。

#### 【0016】

コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましい。特に、アクリレート単位は、粘着性表層部を構成することが好ましい。なお、従来より、電池に用いる樹脂材料を選定する際には、分子軌道法(HOMO/LUMO)から導き出される樹脂の安定性が指標とされている。このような指標によれば、単組成の樹脂もしくはそれらの組み合わせ(コポリマー)が選定されることが一般的である。従って、負極電位下で不安定なアクリロニトリル単位を含むゴム粒子は、従来の視点からは選定が困難なものである。

#### 【0017】

複数種の樹脂材料を組み合わせて多孔膜層に用いる場合、コアシェル型のゴム粒子以外の樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース樹脂、ポリビニルピロリドン(PVP)などを用いることができる。また、多孔膜層の原料を含むペーストに適度な粘性を付与する観点からは、フッ素樹脂(例えば分子量10万～100万のPVDF)などをコアシェル型のゴム粒子と併用することが好ましい。

#### 【0018】

前記アクリレート単位としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好適である。また、粘着性とゴム弾性とのバランスの観点から、コアシェル型のゴム粒子のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、C=O伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3～50倍であることが好ましい。C=O伸縮振動に基づく吸収強度が、C≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3倍未満になると、ゴム粒子の結着効果が不十分となり、50倍を超えると、ゴム粒子のゴム弾性が不十分となって多孔膜層の強度が弱くなる。なお、吸収強度とは、スペクトルのベースラインから見た吸収ピークの高さをいう。

#### 【0019】

FT-IR測定において、コアシェル型のゴム粒子の吸収スペクトルは、例えばそのゴム粒子をKBr板上に塗布した試料を用いて測定することができる。一般にC=O伸縮振動に基づく吸収は1700～1760  $\text{cm}^{-1}$ 付近に観測され、C≡N伸縮振動に基づく吸収は2200～2280  $\text{cm}^{-1}$ 付近に観測される。

#### 【0020】

フィラーの平均粒径(体積基準の $D_{50}$ )は、0.2～2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、薄い(例えば厚さ20  $\mu\text{m}$ 程度)均質な多孔膜層を形成することが困難になり、小さすぎると、フィラーの表面積増加に伴い、必要となる樹脂材料の量も増加し、十分な空隙が多孔膜層内に形成されにくくなる。

#### 【0021】

また、フィラーの充填状態を最密充填に近づける観点から、フィラーは大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。大粒子群の平均粒径A(体積基準の $D_{50}$ )は、0.2～2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、小粒子群の平均粒径B(体積基準の $D_{50}$ )は、0.01～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【0022】

大粒子群の平均粒径Aと小粒子群の平均粒径Bとは、式(1)： $0.05 \leq B/A \leq 0.25$ を満たすことが好ましい。B/A値が0.05未満では、フィラーの表面積が大きくなるため、十分な強度の多孔膜層を得るには多量の樹脂材料を用いることが必要になる。また、B/A値が0.25を超えると、フィラー間に形成される空隙が大きくなりすぎて、毛細管現象が十分に発現しなくなり、かえってレート特性が低下する。

## 【0023】

フィラー全体に含まれる小粒子群の割合は、1～20重量%であり、残りが大粒子群であることが好ましい。小粒子群の割合が少なすぎると、フィラーを最密充填に近づけることが困難となり、小粒子群の割合が多すぎると、フィラーの表面積が大きくなるため、十分な強度の多孔膜層を得るには多量の樹脂材料を用いることが必要になる。

## 【0024】

フィラーは、少なくとも酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を含む無機酸化物からなることが好ましい。無機酸化物には、他に酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化ケイ素( $SiO_2$ )などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、フィラー全体に占める $Al_2O_3$ の割合は50重量%以上とすることが好ましい。

## 【0025】

ここで、少なくとも $Al_2O_3$ を用いる理由としては、(1) $Al_2O_3$ のメディアン径が、多孔膜層に求められる細孔構造(メディアン径 $0.02 \sim 0.09 \mu m$ )の形成に好適である点、(2)酸化・還元のどちらの電位( $0 \sim 5 V/vs Li$ )に対しても安定である点、(3)粒子表面の凹凸が少なく(表面積が小さく)、少量の樹脂材料の使用で高強度の多孔膜層を得やすい点、などが挙げられる。

## 【0026】

多孔膜層は、その原料を含むペースト(以下、原料ペーストという)を電極の表面に塗布する工程により、その表面に接合した状態で得ることができる。ここで、リチウムイオン二次電池においては、負極のエッジに電流が集中するのを防ぐために、必ず負極幅が正極幅より大きくなるように設計される。従って、フェールセーフの観点からは、少なくとも幅広の負極表面に原料ペーストを塗布する必要がある。

多孔膜層の原料ペーストは、フィラーと樹脂材料とを、液状成分に分散させることにより調製する。このときの液状成分には、水、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、低級アルコールなどを用いてもよく、非水電解液を用いてもよい。

## 【0027】

多孔膜層の原料ペーストにおける原料(フィラーおよび樹脂材料の合計)の含有量は、25～70重量%であることが好ましい。原料含有量が少なすぎると、所望の厚さと強度を有する多孔膜層を形成することが困難となり、原料含有量が多すぎると、ペースト粘度が高くなって塗工が困難になる。

## 【0028】

多孔膜層の厚さは、特に限定されないが、短絡を確実に防止する観点から、 $10 \mu m$ 以上であることが好ましく、内部抵抗を低減する観点からは $50 \mu m$ 以下であることが好ましい。

## 【0029】

多孔膜層内における金属リチウムの析出による短絡は、負極のリチウム受け入れ性が多孔膜層のリチウム透過性より劣る場合に発現すると考えられる。負極のリチウム受け入れ性は、結着剤の量が多いほど低下し、短絡発現の可能性は高くなる。一方、本発明においては、少量の使用により十分な結着効果を発揮し得る結着剤を用いることから、負極のリチウム受け入れ性の低下を最小限に抑制することができる。具体的には、結着剤として、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子およびメチルセルロース単位を含む水溶性樹脂を併用することにより、リチウム受け入れ性に優れた負極を得ることが可能になる。

## 【0030】

負極のリチウム受け入れ性を高度に保持するためには、負極に含まれる前記ゴム粒子と前記水溶性樹脂との合計量を、負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部とする必要がある。これらの合計量が、負極活物質100重量部あたり1.5重量部未満になると、負極構造の破壊（合剤剥がれ）が生じ、3重量部をこえると、負極のリチウム受け入れ性が不十分となり、短期的な短絡発現を防止することが困難となる。

## 【0031】

スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子の平均粒径は、結着力の発現を確保するとともに、活物質の過剰被覆を回避する観点から、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【0032】

メチルセルロース単位を含む水溶性樹脂としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、これらセルロースの金属塩などを用いることができる。これらのうちでは、一部をアルカリ金属塩としたCMCが最も好ましい。

## 【0033】

スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子と、メチルセルロース単位を含む水溶性樹脂との重量比は、 $1:10 \sim 10:1$ であることが好ましい。水溶性樹脂の割合がゴム粒子に対して大きすぎると、メチルセルロース単位を含む水溶性樹脂は柔軟性に乏しいことから、極板の柔軟性が低下し、極板群の構成時に合剤の剥がれが生じやすくなる。一方、ゴム粒子の割合が水溶性樹脂に対して大きすぎると、極板を作製する際に調製する負極合剤ペーストの安定性が低下し、電極芯材への塗布重量にばらつきが生じたり、生産性が低下したりする。

## 【0034】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極は、通常、電極芯材およびそれに担持された電極合剤からなる。電極合剤は、活物質と結着剤を含み、必要に応じて導電剤等を含んでいる。極板は、一般に電極合剤と分散媒との混合物（合剤ペースト）を電極芯材に塗布し、乾燥し、圧延することにより、作製される。

## 【0035】

正極活物質には、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などが用いられ、負極活物質には、例えば黒鉛粉末、非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。負極の結着剤には上述のものが用いられ、正極の結着剤には、スチレンブタジエンゴム、フッ素樹脂、セルロース樹脂などが用いられる。導電剤には、黒鉛粉末、カーボンブラックなどが用いられる。

## 【0036】

非水電解液は、一般にリチウム塩および非水溶媒からなり、リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などが用いられる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびその誘導体などが挙げられる。これらは2種以上を組み合わせ用いることが多い。

## 【0037】

なお、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極および非水電解液には、従来から公知の材料を適宜選択して用いることができ、上記に例示したものに限定されるわけではない。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

## 【実施例1】

## 【0038】

図2および図3を参照しながら説明する。

## (イ) 正極の作製

100重量部の $\text{LiCoO}_2$ に対し、結着剤として4重量部のポリフッ化ビニリデン（PVDF）と、導電剤として3重量部のアセチレンブラックを添加し、適量のN-メチル



ー2ーピロリドンを加えて混練し、正極合剤ペーストを調製した。

得られた正極合剤ペーストを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔芯材21の両面に塗布し、正極合剤22における活物質密度(LiCoO<sub>2</sub>の密度)が $3.3\text{g/ml}$ になるように圧延し、正極23とした。正極23にはアルミニウム製の正極リード24を接続した。

【0039】

(ロ) 負極の作製

100重量部の球状人造黒鉛に対し、結着剤として、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子およびカルボキシメチルセルロース(CMC)を表1に示す割合で添加し、適量の水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。

【0040】

【表1】

実施例	活物質100重量部あたりの結着剤の量(重量部)		75-100重量部あたりの樹脂材料の量(重量部)		フラーの平均粒径( $\mu\text{m}$ )		負極剥れ	多孔膜腐蝕れ	短絡	ヘルト特性(%)
	BM400B	CMC	BM500B	PVDF	7A:7a	7A:7b				
1	1	1	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	86.3
2	0.75	0.75	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	88.1
比較例1	0.5	0.5	2	2	0.4	-	有り	-	-	-
3	1.5	1.5	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	84.9
比較例2	2	2	2	2	0.4	-	なし	なし	有り	-
4	1	1	0.75	0.75	0.4	-	なし	なし	なし	89.9
比較例3	1	1	0.5	0.5	0.4	-	なし	有り	-	-
5	1	1	3	3	0.4	-	なし	なし	なし	84.1
6	1	1	4	4	0.4	-	なし	なし	なし	80.5
比較例4	1	1	5	5	0.4	-	なし	なし	なし	73.8
7	1	1	2	2	0.4	0.05(B/A=0.125)	なし	なし	なし	87.5
8	1	1	2	2	0.4	0.02(B/A=0.05)	なし	なし	なし	89.1
9	1	1	2	2	0.4	0.01(B/A=0.025)	なし	僅か	なし	89.3
10	1	1	2	2	0.4	0.1(B/A=0.25)	なし	なし	なし	85.9
11	1	1	2	2	0.4	0.15(B/A=0.375)	なし	なし	なし	84.8
12	1	1	0.8	3.2	0.4	-	なし	僅か	なし	86.2
13	1	1	3.2	0.8	0.4	-	なし	なし	なし	86.8
14	1	1	2	2	0.2	-	なし	僅か	なし	88.1
15	1	1	2	2	1	-	なし	なし	なし	86.2
16	1	1	2	2	2	-	なし	なし	なし	85.7
17	0.4	1.6	2	2	0.4	-	僅か	なし	なし	88.6
18	1.6	0.4	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	84.9

【0041】

ここでは、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子として、スチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体からなる日本ゼオン(株)製のBM40

0 B (平均粒径  $0.4 \mu\text{m}$ ) を用いた。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の銅箔芯材 25 の片面に塗布し、負極合剤 26 における活物質密度 (黒鉛の密度) が  $1.4 \text{ g/m}^2$  になるように圧延し、負極 27 とした。負極 27 には銅製の負極リード 28 を接続した。

#### 【0042】

(ハ) 多孔膜層の形成

表 1 に示すような割合でフィラーと樹脂材料とを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させ、混練して、多孔膜層の原料ペーストを調製した。ペーストにおけるフィラーと樹脂材料との合計の含有量は、いずれの場合も 50 重量%とした。

#### 【0043】

樹脂材料には、コアシェル型のゴム粒子と、分子量 35 万のポリフッ化ビニリデン (PVDF) とを併用した。

ここでは、コアシェル型のゴム粒子として、アクリロニトリル-アクリレート共重合体からなる日本ゼオン (株) 製の BM500B (平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ ) を用いた。ゴム粒子 (BM500B) の FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルを図 6 に示す。測定装置には、顕微 FT-IR (Continuum (ニコレー社製)、光源: AVATAR-360) を用いた。

#### 【0044】

測定条件は、サンプルスキャン回数 32、バックグラウンドスキャン回数 32、分解能 4000、サンプルゲイン 1.0 である。また、測定用の試料には、ゴム粒子を N-メチル-2-ピロリドンに分散させ、KBr 板上に塗布し、乾燥したものを用いた。

#### 【0045】

図 6 において、 $2240 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリルの  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づくものであり、 $1733 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られる吸収ピークが  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動に基づくものである。図 6 においては、 $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動に基づく吸収ピーク強度 (ピーク高さ) は、アクリロニトリル単位の  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動に基づく吸収ピーク強度 (ピーク高さ) の約 10 倍となっている。

#### 【0046】

フィラーには、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。ここでは、平均粒径  $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$  のアルミナ a を単独で、もしくは平均粒径  $0.4 \mu\text{m}$  のアルミナ a と平均粒径  $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$  のアルミナ b との混合物を用いた。混合物におけるアルミナ a およびアルミナ b の含有量は、それぞれ 90 重量% および 10 重量% とした。なお、アルミナ混合物の粒度分布を測定したところ、 $0.35 \mu\text{m}$  と  $0.2 \mu\text{m}$  以下に、それぞれ粒径ピークが観測された。

#### 【0047】

次に、多孔膜層の原料ペーストを、負極 27 の片面に負極合剤 26 が完全に覆われるように、厚さ  $20 \mu\text{m}$  で塗工し、多孔膜層 31 を形成した。そして、多孔膜層の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

その後、図 2 に示すように多孔膜層 31 の上に正極 23 を配し、一對の正極と負極からなる積層型の単電池を構成した。この単電池をアルミニウムラミネートシートからなる外装体 32 で被覆し、その後、非水電解液を外装体内に注入した。

#### 【0048】

ここで、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比 1:1:1 の混合溶媒に、 $1 \text{ mol/l}$  の濃度になるように六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解したのものを用いた。また、混合溶媒に対して 4 体積% のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

#### 【0049】

次いで、正極リード 24 と負極リード 28 の一部を覆う樹脂シール材 33 を、それぞれ外装体 32 の開口端部に位置合わせし、各リードの端部を外部に引き出した状態で真空下で外装体 32 を密閉した。こうして、図 3 に示されるような理論容量  $600 \text{ mAh}$  のリチウムイオン二次電池を完成した。

## 【0050】

上記で作製した負極および多孔膜層について、剥がれの有無を観測した。また、完成したリチウムイオン二次電池の短絡の有無およびハイレート特性を以下の要領で評価した。

## 【0051】

## [短絡の有無]

各電池を120mAで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、充電状態の電池を45℃雰囲気下で1週間放置した。放置後の電池の電圧を測定し、電圧が4.0Vを下回っていた場合には、短絡有りとは判断した。結果を表1に示す。

## 【0052】

## [ハイレート特性]

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、120mAで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、60mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、600mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。そして、600mA放電時の放電容量の60mA放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表1に示す。

## 【0053】

表1の結果より、多孔膜層内の樹脂材料の量が少ないと、多孔膜層に剥がれが生じることから、十分な強度を有する多孔膜層が得られないことがわかる。また、樹脂材料が多すぎると、レート特性が大きく低下することがわかる。すなわち、表1の結果は、多孔膜層における樹脂材料の含有量を、フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部とすべきことを示唆している。

## 【0054】

一方、負極内の結着剤量が少ないと、負極合剤に剥がれが生じることから、十分な強度を有する負極が得られないことがわかる。また、結着剤が多すぎると、負極のリチウム受け入れ性が低下するため、短絡を生じる傾向が見られる。なお、短絡を生じた電池を分解して、多孔膜層の断面を観測したところ、多孔膜層内に金属リチウムの析出が見られた。従って、負極における結着剤量は、負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部とすべきことが理解できる。

## 【0055】

次に、アルミナaとアルミナbとの平均粒径の比(B/A値)が大きくなるに従い、レート特性が漸減する傾向があることがわかる。一方、B/A値が小さすぎると、多孔膜層の強度が低下する傾向があることがわかる。

## 【0056】

また、フィラーの平均粒径が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、樹脂不足となって、多孔膜層に剥がれが生じる傾向が見られる。一方、フィラーが大きすぎると、樹脂が余剰となって、ハイレート特性が低下する傾向が見られる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0057】

本発明は、安全性とハイレート特性の両立が要求されるリチウムイオン二次電池の分野において極めて有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0058】

【図1】本発明に係る多孔膜層の構成を示す概念図である。

【図2】本発明に係る多孔膜層が接合された電極の配置の一例を示す概念図である。

【図3】本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図である。

【図4】従来の多孔膜層の構成を示す概念図である。

【図5】従来の他の多孔膜層の構成を示す概念図である。

【図6】コアシェル型のゴム粒子の一例のFT-IR吸収スペクトルである。

## 【符号の説明】

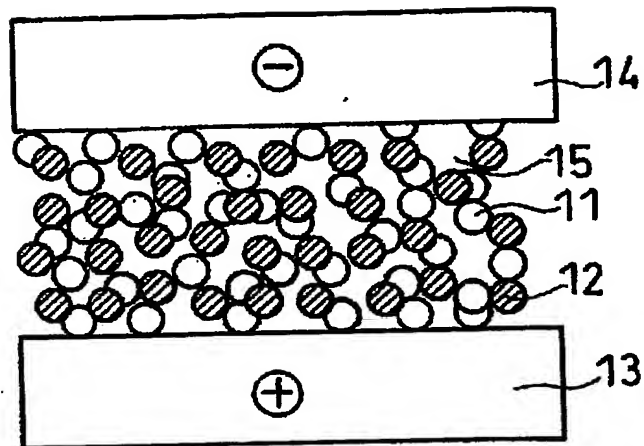
## 【0059】

11 コアシェル型のゴム粒子

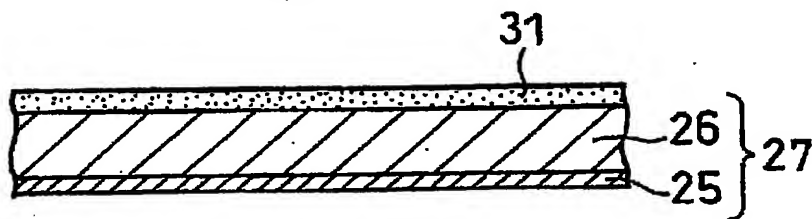
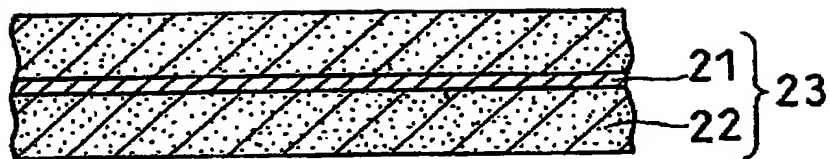
- 12、42、52 フィラー粒子
- 13、23、43、53 正極
- 14、27、44、54 負極
- 15 空隙
- 21 アルミニウム箔芯材
- 22 正極合剤
- 24 正極リード
- 25 銅箔芯材
- 26 負極合剤
- 28 負極リード
- 31 多孔膜層
- 32 外装体
- 33 樹脂シール材
- 41 増粘剤を含む電解液
- 51 樹脂材料

【書類名】 図面

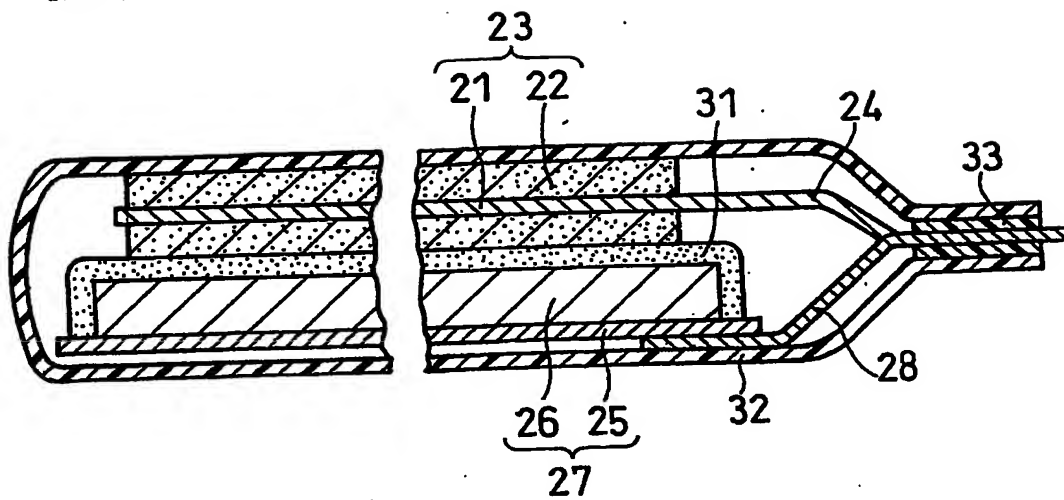
【図 1】



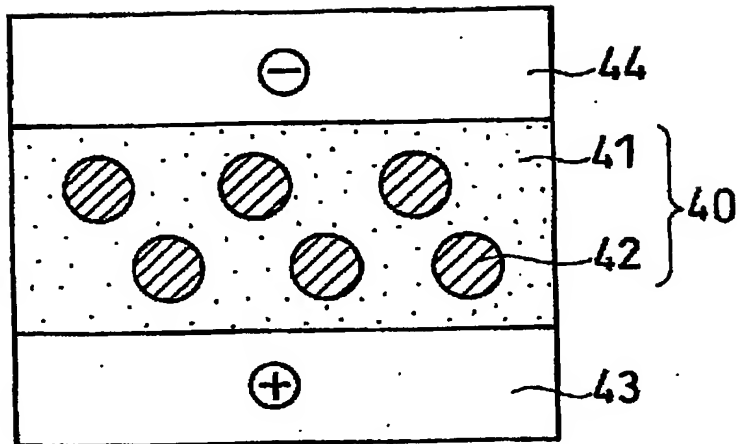
【図 2】



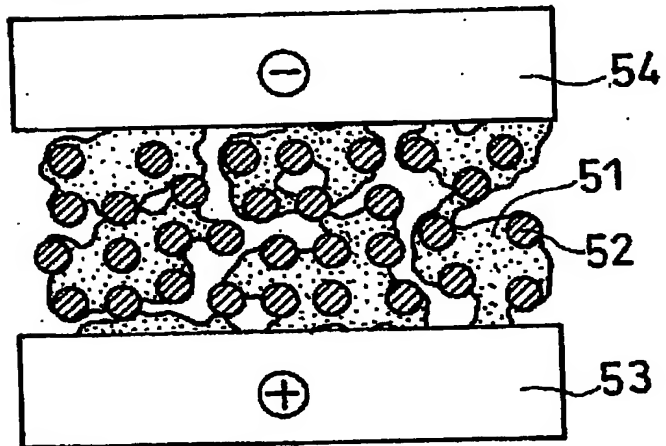
【図 3】



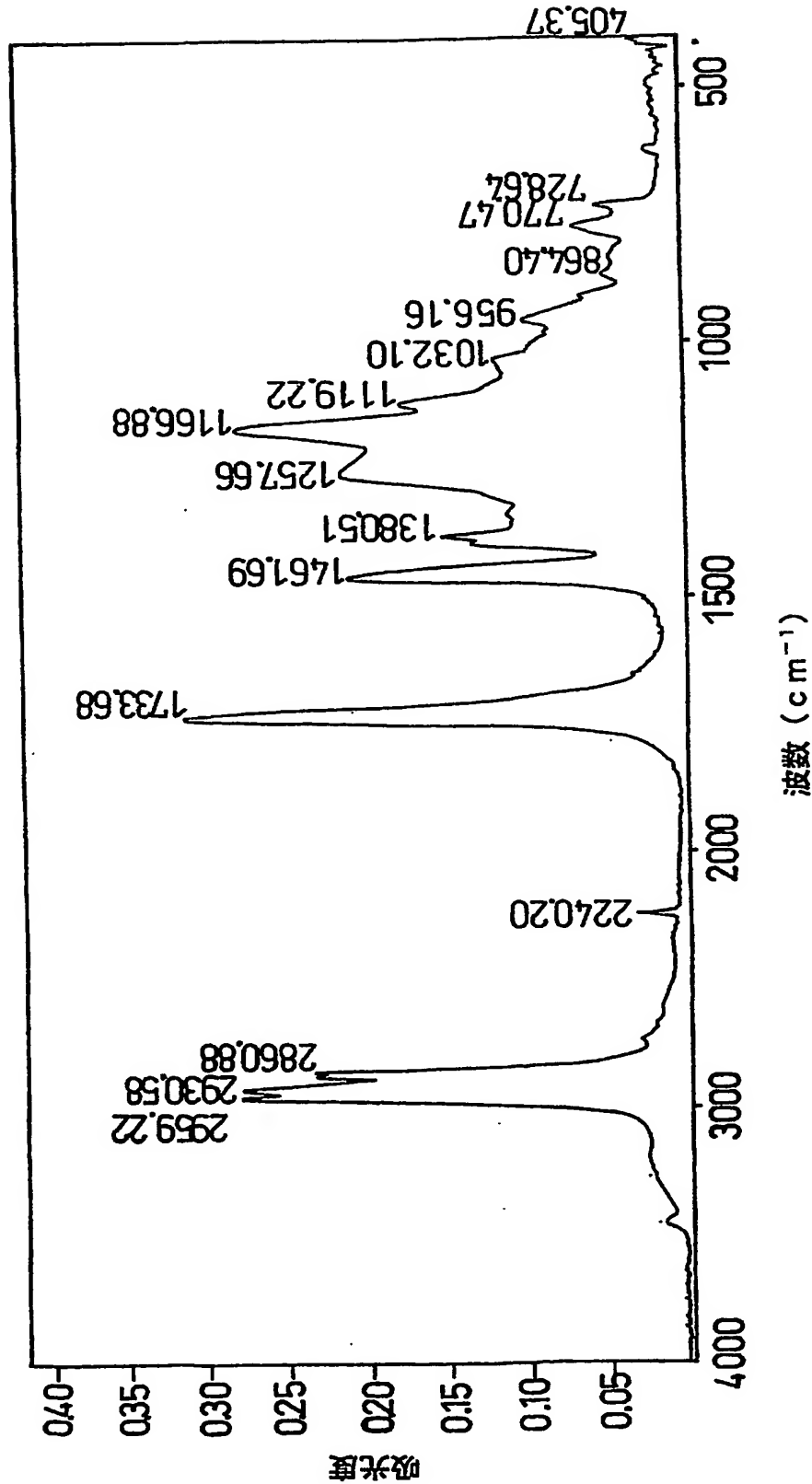
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 負極表面に接合されている多孔膜層を具備するリチウムイオン二次電池において、負極のリチウム受け入れ性と、多孔膜層のリチウムイオン透過性とのバランスを適正化する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と負極、これらの間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、多孔膜層はフィラーおよび樹脂材料からなり、多孔膜層における樹脂材料の含有量は、フィラー100重量部あたり1.5～8重量部であり、負極は負極活物質および結着剤からなり、結着剤はスチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子およびメチルセルロース単位を含む水溶性樹脂からなり、負極に含まれるゴム粒子と水溶性樹脂との合計量が、負極活物質100重量部あたり1.5～3重量部であり、多孔膜層は負極表面に接合されているリチウムイオン二次電池。

## 【選択図】図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-329739
受付番号	50301560888
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 9月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 9月22日

特願 2003-329739

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府門真市大字門真 1.006 番地

氏名

松下電器産業株式会社